

001594829/7
DIALOG(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

001594829
WPI Acc No: 1976-29230X/197616
Hydroxyalkyl acrylate or methacrylate prepn. - by catalytic reaction of
alkylene oxide with acrylic or methacrylic acid
Patent Assignee: NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO (JAPC)
Number of Countries: 001 Number of Patents: 001
Patent Family:
Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
JP 51026810 A 19760305 197616 B

Priority Applications (No Type Date): JP 7498412 A 19740829

Abstract (Basic): JP 51026810 A

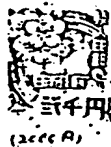
In prepg. a hydroxyalkyl acrylate or a hydroxyalkyl methacrylate by
reacting an alkylene oxide with acrylic acid or methacrylic acid in the
presence of a catalyst such as a tert. amine, FeCl₃, AlCl₃ etc., the
improvement involves carrying out the reaction while maintaining the
electrode potential difference of the reaction liquor at more than
-20mV so as to give prod. of high purity in high yield.

Derwent Class: A41; E17

International Patent Class (Additional): B01J-023/26; C07C-067/00;

C07C-069/54

?t 003483724/7



特 許 願 (1)

昭和49年8月27日

特許出願人 斎藤英雄殿

1 発明の名称

ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートの製造方法

2 発明者

大阪府吹田市大字小路454番地の3
吉田貞夫

(ほか3名)

3 特許出願人

大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
(463) 日本触媒化学工業株式会社
代表取締役 北野 精一

4 代理人

〒100 東京都千代田区千代田1丁目1番地
日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

TEL (303) 451
平井 満夫

① 日本国特許庁
公開特許公報

①特開昭 51-26810

④公開日 昭51. (1976) 3. 5

②特願昭 49-78412

②出願日 昭49. (1974) 8. 29

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6761 43

6761 43

6515 4A

⑤日本分類

16 B631.11

16 B631.12

131791

⑤ Int. Cl²

C07C 67/00

C07C 68/54H

B01J 23/26

明 細 書

1 発明の名称

ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートの製造方法

2 特許請求の範囲

触媒の存在下、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させ、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを製造する工程において、反応液の電位差を-3.0V以上に保持するように反応を制御して反応を停止することを特徴とするヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートの製造方法。

3 発明の詳細な説明

本発明は、触媒のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを工業的に有利に製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、触媒活性

の大きい触媒の存在下で、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させてヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを製造する工程において、反応液の電位差を-3.0V以上に保持して反応を停止することにより、触媒のヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレートを高収率で製造する方法に関するものである。

従来、酸化アルキレンとアクリル酸またはメタクリル酸〔以後(メタ)アクリル酸という。〕とを反応させて、ヒドロキシアルキルアクリレートまたはヒドロキシアルキルメタクリレート〔以後ヒドロキシ(メタ)アクリレートという。〕を合成する触媒として、オージェアミンのような有機性触媒、酸化チタン、酸化アルミニウムのような無機触媒、または他の化合物(特公昭43-18890号)あるいは、不飽和炭素のクロム錯体(特公昭46-37805号)などが知られている。一方、本発明者は、先にこの反応に対する触媒を検討した



結果、クロム酸ソーダまたは重クロム酸ソーダ〔以下(重)クロム酸ソーダという。〕が新めかれた触媒性能を有していることを見出した。(特開昭49-77072号)

一般に、酸化アルキレンと(メタ)アクリル酸との反応によりヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含成する場合、反応の副生物としてアルキレングライコールジアクリレートまたはアルキレングライコールジメタクリレート〔以下ジエステルという。〕が若干生成する。このジエステルは、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと酸素圧が近似し、いつたん反応時に副生すると以後の分離はほとんど不可能であり、したがって反応液にいかにかこのジエステルの副生を少なく抑えるか大きな問題となる。このジエステルは、その含有率として0.5重量%以下、好ましくは0.3重量%以下が望ましい。ジエステルの量が增大すると、反応後の生成物の分離精製工程において、重合による結晶閉塞などのトラブルの原因になつたり、また副品として使用する場合にヒド

酸化アルキレンが存在しないようにすることなどの方法がある。

しかしながら、(重)クロム酸ソーダなどのような触媒活性の大きな触媒を使用した場合、反応温度が大きいので反応終点の触媒が非常に残しく、急冷操作をしている間にも反応が進行し過ぎてジエステルが副生することが多い。そこで、反応温度を下げて、穏やかに反応を進めると、精溜の比較例にも示すごとく、反応終点まで長時間を要し、この間に別の副反応によるヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと酸化アルキレンの付加生成物が増加し、反応収率低下の原因となる。(これら(重)クロム酸ソーダなどの触媒作用は活性の温度依存性が大きく、温度低下によつて反応速度の低下が比較的に大きいためである。)

本発明者は、酸化アルキレンと(メタ)アクリル酸との反応によつて、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを含成するに際し、その反応を制御する方法を研究した結果、本発明に到達した。すなわち、酸化アルキレンと(メタ)



特開 昭51-26810 公

ロキシアルキル(メタ)アクリレートの重合反応に無影響、たとえば「にじり」または「ゲル化」などを惹き起す原因となることが多いからである。

これらのジエステルは、通常次の二つの場合に副生しやすい。その第一は、(重)クロム酸ソーダなどのような触媒活性の大きい触媒を使用する場合、反応終了時近くの未反応の(メタ)アクリル酸がなくなつた時点で、反応液に残留する過剰の酸化アルキレンが存在することにより、2モルのヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがアルキレングリコールとジエステルに変化してゆく、その第二は、触媒の含有率にかゝる比較的低温において第一の場合と同様に触媒してジエステルが副生する。このジエステルの副生を低減させるために、通常次のような方法がある。すなわち、反応液中の未反応の触媒が小さくかつた時点で、通常の方法により反応液を冷却し、この温度低下によつて反応を穏やかに終らせること、また存在している酸化アルキレンを脱気することによつて未反応量が少なくなつた時点で、過剰の

アクリル酸との反応において、反応液の電位差等が反応の進行につれて鋭敏に変化することを見出し、この現象に基づき反応液の電位差を-1.0V以上に保持するように反応を制御して反応を中止することにより、ジエステルなどの副物が極めて少なく高収率のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造できることを見出した。この方法は特に触媒活性の大きい触媒を使用するときその効果が顕著される。

本発明は、反応の反応下、酸化アルキレンと(メタ)アクリル酸とを反応させてヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートを製造する工程において、反応液の電位差を-1.0V以上に保持するように反応を制御して反応を中止することを特徴とするヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートの製造方法である。

本発明方法で用いる触媒は、たとえばオキシミンのような触媒性の触媒、酸化マンガン、酸化アルミニウム等のカルイス種、3価の鉄化合物、不飽和酸のクロム塩、オキシアンモニウム塩およ

ハロゲン化物等の公知の触媒や本発明考らが先に
に出した(前)クロム酸ソーダなどがあるが、こ
の中で、特に、触媒活性の大きい触媒とすば
(前)クロム酸ソーダを使用するとき本発明方法
の結果がより発揮される。

本発明方法において用いる酸化アルキレンとし
ては、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化ブチ
レンなど炭素数2~4の酸化アルキレンの如くエビ
クロルヒドリンなどのエビハロヒドリンも含まれ
る。これら酸化アルキレンはアクリル酸または
メタクリル酸1モルに対し等モル以上、好ましく
は1.05~1.2モルの範囲で添加して反応に供さ
れる。エステル化反応は40~120℃の温度範囲
で、好ましくは50~100℃の温度範囲で行な
われる。本発明の反応は必ずしも加圧下に行な
う必要がなく、(メタ)アクリル酸に重合禁止剤お
よび触媒を添加し、常圧下、反応温度にまで昇温
し、加圧下に酸化アルキレンを供給あるいはガス
状で供給することにより直ちに反応が進行する。

本発明方法の反応において使用できる重合禁止

々に下げて、また必要に応じて酸化アルキレンの吹
込みを停止し-200mV~+1000mVになつたとき
に實質的に反応が起さない程度に反応温度を低下
させておく方法である。もう一つの方法は、反応
槽の電位差が低下したときに活性物質とすば
オルトリン酸や(メタ)アクリル酸を反応槽中
に添加して所定の電位差を維持するものである。
特に本発明方法は後者の方法に従つたときは好都合
であり、活性物質を添加しながら所定の電位差
に保持しつつ反応温度を低下させ反応を停止する
ものである。

ここで使用することができる活性物質としてワ
リン酸、アートルエンスルホン酸、ペンタンスル
フオン酸、水素フタル酸および反応に使用する酸
基(メタ)アクリル酸が有効であり、その添加量
は原料(メタ)アクリル酸の0.01~1.0モルも
までである。

本発明方法を採用すると比較的低温で、すなわ
ち反応温度の大きい範囲で反応を進めることが可
能になり、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリル

特開 昭51-26810(3)

酸として、本発明考が先に特出した特開昭49
-74072号に記載されているフェノチアジン誘
導化合物の少なくとも1種とジアルキルジチオカル
バミン誘導体類の少なくとも1種とを組合せてな
る重合系のものが好ましいが、本発明方法は重合
禁止剤の種類に限定されるものではなく、必要に
応じて公知のアミシ系、フェノール系などの重合
禁止剤も用いることができる。

本発明における電極電位差の測定はP日計を使
用し、所定の電極を反応器内または反応槽の一部
の槽内に挿入するなどして反応槽の電極電位差
を測定することができる。

本発明において、反応槽の電極電位差は-200mV
以上、好ましくは-200mV~+1000mVに保持す
るよう反応を制御して反応を停止することが必
要である。反応槽の電極電位差をこの範囲に維持
する方法として、次の二つの方法が本発明によつ
て適用される。その一つは、ある電極電位差を、
たとえ+1500mVになるまで通常の反応条件で
反応を進め、この電位差に達したら反応温度を徐

に酸化アルキレン付加生成物やジエステルか
どの極めて少ないヒドロキシアルキル(メタ)ア
クリレートを合成することができる。さらに、反
応槽に存在している過剰の酸化アルキレンを(メ
タ)アクリル酸の追加により所望のエステルに転
化することができ、酸化アルキレンに対する収率
向上およびその触媒作用が容易になる等の効果が
ある。

この方法に従つて反応した結果、著しくジエス
テルの副生成は減少し0.2重量%以下に保つこと
ができる。また、減くべきことに、反応槽に存在し
ている酸化アルキレンを脱気せず室温で放置する
場合でもオルトリン酸を添加したものは2日後に
おいてもジエステル率の変化はみられなかつたの
に対し、オルトリン酸を添加しなかつたものは1
日後にすでにジエステルは4重量%になり、2日
後には全体が重合部化してしまうという現象が
見られたことである。

本発明方法は、同分式あるいは直鎖式エステル
化反応のいずれにも利用できる。



つきに実施例などにより本発明を説明するが、以下において申いる機器および材料は次に記載する什物ないし市販によるものとする。

PH計としては酸化水素計器K&E製デジタルPH計H0-3を使用した。

反応容器としては複合容器（ガラス—樹脂—樹脂）とし-6035である。

$$\text{反応率(\%)} = \frac{\text{反応液中のヒドロゲン(ノル)アクリレートモル数}}{\text{投入(ノル)アクリレートモル数}} \times 100$$

実施例 1

HF力減圧器、反応槽、反応容器、原料供給管を用いた反応器にアクリル酸2.889gにフェノチアジンおよびジブチルジチオカルバミン酸をそれぞれ0.29gずつ加え、ついで亜クロム酸ソーダ1.29gを加えておいた。反応器内は窒素ガスにより反応器内を窒素で満たし反応槽を70℃に加熱した。ついで4-ヒエチレンを反応槽で90分間かけて1.49gをばらばらに注入し、注入後反応器を反応槽に戻し10分間で60℃に温度を下げ以後60℃の温度で反応を進めた。

シ

2-ジブチルジチオカルバミン酸0.259gを加えておき、ついで亜クロム酸ソーダ1.29gを加え、実施例1の装置で反応槽を75℃とし、4-ヒエチレン1.90gを90分間かけてばらばらに注入した。4-ヒエチレンを注入後10分間で60℃に温度を下げ、ついで単位電位計で反応槽の電位を測定し、-100mVの時点でオルトリオ(8.5モル%)を添加して、電位が-200~-400mVに維持されるようにしながら反応槽の温度を60℃から30℃まで30分間で冷却した。

反応液中のジエステルの量は0.2モル、収率は9.5モル%であり、反応槽を窒素で満たし2日後に分析したところ、ジエステルの量は0.2モルと大きな変化はみられなかった。

実施例 2

実施例2と同様な装置で反応槽の電位が-100mVになったときリン酸を添加しついで、冷却しついで窒素ガスで反応槽内の4-ヒエチレンを除きした。この反応槽は窒素ガスで2日後にジエステルの



特開 昭51-26810(4)

また、PH計を作用させ電位を測定装置とし、470mVの電位位置を示した時点で反応器にアクリル酸を加え、30~50mVの電位位置を維持するようにして反応槽の温度を60℃から30℃に30分間で冷却した。冷却したアクリル酸は79で4-ヒエチレンを注入終了後から反応終了までの所要時間は1.90分であった。

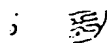
反応液中のジエステルの量は0.2モル、収率は9.6モル%であった。

実施例 3

実施例1においてPH計を使用しないで反応槽にアクリル酸2.889gにフェノチアジン0.29gを加え、反応槽の温度を60℃から30℃まで10分間で冷却した。この反応槽中のアクリル酸の量は0.25モル、ジエステルの量は0.5モルであった。この反応槽から窒素で反応槽を冷却し、反応槽で4-ヒエチレンを注入したが、反応槽で10日間放置した後に完全に反応した。

実施例 4

アクリル酸2.889gにフェノチアジン0.29gを



加え、反応槽の温度を60℃から30℃まで10分間で冷却した。

実施例 5

アクリル酸2.889gにジブチルジチオカルバミン酸0.259gおよび0.259gを加えておき、ついで亜クロム酸ソーダ1.49gを加え、実施例1の装置で反応槽の温度を80℃に加熱し、4-ヒエチレン2.49gを80分間かけてばらばらに注入した。4-ヒエチレンを注入後15分間で65℃に温度を下げ、ついでPH計を作用させ、電位が-200~-400mVの時点で反応器にアクリル酸を添加して10~40mVの電位位置を維持するようにして反応槽の温度を65℃から35℃まで30分間で冷却した。冷却アクリル酸は59で4-ヒエチレンを注入終了後から反応終了までの所要時間は1.85分であった。

反応液中のジエステルの量は0.1モル、収率は9.7モル%であった。

附屬事項の目録

- | | | |
|-------------|---|---|
| (1) 附屬事項 | 1 | 通 |
| (2) 明 示 | 1 | 通 |
| (3) 附 属 事 項 | 1 | 通 |
| (4) 委 任 状 | 1 | 通 |

前記事項の目録

大坂府立総合資料館 7 丁目 / 4 番 224-304

小 坂 九 三

大坂府立総合資料館 7 丁目 / 1-20

小 坂 九 三